

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-154621

(43)Date of publication of application : 27.05.1992

(51)Int.Cl. C01G 23/04
H01B 1/08

(21)Application number : 02-278059 (71)Applicant : ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD

(22)Date of filing : 17.10.1990 (72)Inventor : ANDO HITOSHI
YAMAGUCHI KOICHI

(54) PRODUCTION OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE TITANIUM DIOXIDE POWDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain TiO₂ powder having excellent electrical conductivity and whiteness by forming a coating layer of SnO₂ on the surface of a (hydrated) TiO₂ particle.

CONSTITUTION: An aqueous suspension of TiO₂ or hydrated TiO₂ is heated at 40-90° C under agitation. A solution of an Sn salt (e.g. SnCl₄) and an alkali or acid are slowly added to the above hot suspension to form a coating layer of SnO₂ hydrate on the surface of the TiO₂ particle. The amount of the coating layer is 1-30wt.% (in terms of SnO₂) based on TiO₂. The aqueous suspension is filtered and washed, the obtained cake is fractionated and recovered and, as necessary, the recovered material is dried and crushed. Finally, the product is heat-treated at 250-600° C for 30min to 5hr in a non-oxidizing atmosphere (preferably in an inert atmosphere).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報(A) 平4-154621

⑬ Int. Cl.⁸ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成4年(1992)5月27日
 C 01 G 23/04 B 7158-4G
 H 01 B 1/08 7244-5G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 導電性二酸化チタン粉末の製造方法

⑯ 特 題 平2-278059

⑰ 出 願 平2(1990)10月17日

⑱ 発 明 者 安 藤 均 滋賀県草津市西渋川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 山 口 裕 市 滋賀県草津市西渋川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内

⑳ 出 願 人 石原産業株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目3番22号

明 細 書

1. 発明の名称

導電性二酸化チタン粉末の製造方法

2. 特許請求の範囲

1). 二酸化チタンまたは含水二酸化チタンの粒子表面に、酸化スズの水和物からなる被覆層を形成させ、しかる後得られた被覆処理物を非酸化性雰囲気中で250～600℃で加熱処理することを特徴とする導電性二酸化チタン粉末の製造方法。

2). 非酸化性雰囲気か、不活性雰囲気であることとを特徴とする請求項1項記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、導電性二酸化チタン粉末の製造方法に関する。

(発明の技術的背景とその問題点)

科学技術の発達とニーズの多様化にともない、高性能、多機能素材の開発が活発におこなわれつつあり、その一つとして高導電力の白色顔料としてよく知られている二酸化チタンに、導電性を付

与して種々の用途への適用をはかり得る高付加価値化が望まれ、とりわけ二酸化チタン粒子表面に酸化スズと酸化アンチモンとからなる被覆層を形成し、これを加熱処理して4極のスズの格子に5価のアンチモンをドーピングしてキャリアー濃度を増大せしめた導電性被覆を有する二酸化チタン粉末がよく知られている。しかし、該導電性二酸化チタン粉末は、アンチモン成分を必須とするものであるが、このものによる毒性上の問題やアンチモンドーピングによる白色度の低下が避けられなかったりする。このため前記問題点の解決が強く希求されている。

(発明の目的)

本発明は、アンチモン成分を使用することなく、優れた導電性を有する高白色度の導電性二酸化チタン粉末の製造方法を提供することを目的とするものである。

(発明の技術的背景)

本発明者等は、かねてより前記の問題点を解決すべく、アンチモン成分を使用しないで優れた導

特開平4-154621(2)

電性能と白色度とを有する導電性二酸化チタン粉末を製造する方法について種々検討を進めてきた結果、粒子表面上に酸化スズの水和物を被覆処理した二酸化チタン粒子粉末を、特定条件下で加熱処理することにより、二酸化チタンの優れた白色度を損なうことなく、粒子表面上に酸化スズからなる緻密な導電性被覆を形成して優れた導電性を有する二酸化チタン粉末を製造し得ることの知見を得、本発明を完成したものである。すなわち、本発明は、

- 1)、二酸化チタンまたは含水二酸化チタンの粒子表面に、酸化スズの水和物からなる被覆層を形成させ、しかる後得られた被覆処理物を非酸化性雰囲気中で250～800℃で加熱処理することを特徴とする導電性二酸化チタン粉末の製造方法および、
 - 2)、非酸化性雰囲気、不活性雰囲気であることとを特徴とする請求項1項記載の製造方法である。
- 本発明において、酸化スズ被覆層を形成する基体粒子の二酸化チタンまたは含水二酸化チタンと

しては、平均粒子が通常0.1～0.5 μ mの顔料級二酸化チタン、平均粒径が通常0.01～0.1 μ mの透明性二酸化チタン、平均長軸径が0.1～20 μ m、平均短軸径が0.02～0.1 μ mの針状二酸化チタン、板状比(最長粒子径/最短粒子径)が3以上、好ましくは10以上の板状二酸化チタンやこれらの含水二酸化チタンを使用することができる。顔料級二酸化チタンとしては、たとえば硫酸チタン溶液、四塩化チタン溶液あるいは有機チタン化合物溶液を、必要に応じ該粒子の存在下に加水分解して含水二酸化チタンの沈澱を生成させ、このものを焼成したり、あるいは四塩化チタンやアンモニウムチタニウムサルフェートを熱酸分解したりして得られる。なおこのようにして得られる基体粒子の結晶が生成または成長する過程において、種々の金属成分の調整剤を添加することができる。また必要に応じ面糊層またはそれらを不規則にいくつか分割したような形状を有する吸油量が比較的大きいものを使用する場合は、好ましい結果をもたらす場合がある。透明性二酸化チタンまたは含水

二酸化チタンとしては、たとえばオキシ硫酸チタンなどのチタン硫酸塩類の酸性溶液または四塩化チタンなどのチタン塩化物の酸性溶液を中和して析出させたコロイド状チタン化合物を適当に焼成し、そのままあるいは低温、たとえば400～650℃で焼成して得られる。針状二酸化チタンとしては、たとえば特公昭47-44974号に記載されているように、ルチルTiO₂と塩化ナトリウムのようなアルカリ金属塩およびオキシリン化合物とを混合し、次に725～1000℃で焼成して得られたり、また特公昭45-18370号に記載されているようにTiO₂源、亜鉛化合物、アルカリ金属化合物およびリン酸化合物を混合して焼成して得られたり、さらには繊維状のチタン酸アルカリを水または酸で処理し、アルカリを除去して得られる。なお、前記特公昭45-18370号で得られる針状二酸化チタンは普通、焼成後、水で浸出することによってアルカリ金属、リン化合物などの不純物を除去するが、酸、アルカリなどで抽出、除去して使用することもできる。板状二酸化チタンとしては、たとえば特公昭45-

6424号に記載されているように、四塩化チタンなどのチタン化合物を有機溶媒に溶解した後、高温の加熱基板に塗布して得られる。また、酸化スズの水和物の被覆層を形成させる前に予め分級処理を施し、所望の長さの針状あるいは板状二酸化チタンを選別して用いることもできる。

本発明において、基体粒子に酸化スズの導電性被覆層を形成させるには、種々の方法によっておこなうことができる。まず、基体粒子上に酸化スズの水和物の被覆層を形成させるには、たとえば基体粒子の水性懸濁液を調製し、前記水性懸濁液にスズの金属塩溶液と、アルカリまたは酸とを添加し基体粒子上に酸化スズの水和物の沈澱を析出せしめて被覆層を形成させる。前記の被覆処理は、スズの金属塩溶液と、アルカリまたは酸とを別個に添加して処理し、沈澱を析出させても、あるいは並行的に添加処理して沈澱を析出させてもよい。また前記懸濁液をたとえば40～90℃の加温下でおこなったり、さらには前記添加処理速度を制御しながら沈澱を徐々に析出させる場合には、緻密な

特開平4-154621(3)

被覆層が形成され易く、一層好ましい結果をもたらし得る。前記のスズの金属塩溶液としては、たとえば通常スズの塩化物、硫酸塩、硝酸塩などまたはスズ酸ナトリウムやスズ酸カリウム等のスズ酸塩などの水溶液を挙げることができ、またアルカリ成分としては、たとえば通常水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニアなどの水溶液、アンモニアガスなど、また酸として塩酸、硫酸、硝酸などを使用することができる。

前記被覆量は、基体粒子の重量基準に対して SnO_2 として 1~30%、望ましくは 5~20% である。被覆量が前記範囲より少なきに過ぎると所望の導電性能が得られず、また多きに過ぎると白色度の低下をきたすなど好ましくない。

本発明において、前記の基体粒子表面に酸化スズの水和物を被覆処理して得られた懸濁液は、濾過、さらには洗浄をおこなったりして濾過ケーキを分別回収し、必要に応じ乾燥し、粉碎した後、非酸化性雰囲気中で加熱処理して所望の導電性を

有する二酸化チタン粉末とする。前記非酸化性雰囲気を維持する上で、使用するガスとしては、不活性ガス、還元性ガスなどがあるが、不活性ガスとしては、たとえば窒素、アルゴンなどを、また還元性ガスとしては、たとえば水素、アンモニアガス、一酸化炭素などを使用することができるが、不活性ガス雰囲気中で加熱処理をおこなう場合は、処理操作上や経済性面で一層望ましい。前記の加熱処理は、250~600℃、望ましくは 300~450℃でおこなう。加熱処理温度が前記範囲より低きに過ぎると所望の導電性能が得られず、また高きに過ぎると粒子成長や焼結が起こり易く、圧縮力や白色度が損なわれたりする。なお加熱処理時間は、被覆層の厚さや、加熱処理装置の形式などにより異なり一概にいえないが、通常 30 分~5 時間、望ましくは 1~2 時間程度である。

本発明の方法によって得られる導電性二酸化チタン粉末は、種々の分野の導電性付与材としてきわめて有用なものであり、たとえば電子写真感光材料、静電記録材料などの記録材料の支持体の表

面または中間層などの導電性付与材、高分子フィルムやプラスチック成形物の帯電防止剤、電子機器等の種々の導電性塗料など種々の分野で適用し得る。

以下実施例を挙げて本発明をさらに説明する。
(本発明の実施例)

実施例 1

平均粒径 0.25 μm のルチル型二酸化チタン粉末 30 g を、水 300 ml に分散させて懸濁液とした。前記懸濁液を攪拌しながら 75℃ に加熱した。このものに四塩化スズ水和物 (SnCl_4 を 75 重量%含有) 100 g を 3 N 塩酸 1200 ml に溶かした母液 (以下 A 液という) の 83 ml と、2.5 N の水酸化ナトリウム水溶液を pH 2~3 に保ちながら約 30 分間かけて同時滴下した。さらに 20 分間攪拌して二酸化チタン粒子上に水和酸化スズを被覆処理した。次いで処理懸濁液を濾過、洗浄し、得られた濾別ケーキを 110℃ で乾燥した。しかる後、得られた前記乾燥粉末を電気炉にて窒素ガス雰囲気中 (2 g/分) 350℃ で 2 時間加熱処理して、目的とする導電性

二酸化チタン粉末を得た (試料 A)。

実施例 2

実施例 1 において、A 液 83 ml の代わりに 166 ml を用いたこと以外は、同例の場合と同様に処理して、目的とする導電性二酸化チタン粉末を得た (試料 B)。

実施例 3

実施例 2 において、加熱処理を 350℃ で 2 時間に代えて 600℃ で 1 時間にしたこと以外は、同例の場合と同様に処理して、目的とする導電性二酸化チタン粉末を得た (試料 C)。

比較例 1

実施例 1 において、窒素ガス雰囲気下の加熱処理に代えて、空気中 600℃ で 1 時間加熱処理すること以外は、同例の場合と同様に処理した (試料 D)。

比較例 2

実施例 2 において、窒素ガス雰囲気下の加熱処理に代えて、空気中 600℃ で 1 時間加熱処理すること以外は、同例の場合と同様に処理した (試

特開平4-154621(4)

料B)。

粉体抵抗の測定

前記の実施例および比較例で得られた各試料を、
290kg/cm²の圧力にて成形して圧粉体(直径17mm、
厚1.5mm)とし、その直流抵抗を測定した。これ
らの結果を表1に示す。

表 1

| | 試 料 | 被覆量 (%) | 加熱処理 | 粉体抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$) |
|------|--------|------------|----------|--------------------------------------|
| 実施例1 | A | 10 | 窒素中、350℃ | 6.4×10^3 |
| " 2 | B | 20 | " 350℃ | 5.8×10^3 |
| " 3 | C | 20 | " 600℃ | 4.2×10^3 |
| 比較例1 | D | 10 | 空気中、600℃ | 6.0×10^4 |
| " 2 | B | 20 | " 600℃ | 4.4×10^4 |

上表中、被覆量は、二酸化チタン重量基準に対
するSnO₂%を示す。

(発明の効果)

本発明は、毒性の危惧がなく、優れた導電性能
と白色度とを有する種々の適用分野で有用な導電
性二酸化チタン粉末を、比較的簡潔な手段で製造
し得るものであって、甚だ工業的に有利な方法で
ある。

特許出願人 石 原 康 興 株 式 会 社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.